

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(54) SECONDARY BATTERY ELECTRODE**

- (11) 4-141953 (A) (43) 15.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-260487 (22) 1.10.1990  
 (71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
 (72) MITSUTAKA MIYABAYASHI(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To increase electrode capacity, and to improve charging/discharging cycle characteristic by making alkali metal into contact electrically with a carbonaceous material that specifies the atomic ratio of hydrogen/carbon, the surface interval of (002) surface based on the analysis by X-ray wide-angle diffraction as well as the size of a crystallite in the direction of c-axis, and into a holder comprising a mixture with high polymer composition that has alkali metal ion conductivity, and whereby having the alkali metal held as an active material.

**CONSTITUTION:** For a carbonaceous material used for a holder of an active material that forms an electrode body, the atomic ratio of hydrogen/carbon is less than 0.15, while the surface interval of (002) surface is no less than 3.37 Å based on the pressure by X-ray wide-angle diffraction, and the size of the crystallite in a c-axis direction is no more than 220 Å. Since the balance between electrode capacity and charging/discharging cycle characteristic is good, and since an alkali metal, preferably lithium, which is preliminarily needed before a battery is assembled, can be effectively held, this method is advantageous from an industrial point of view.

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL**

- (11) 4-141954 (A) (43) 15.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-265660 (22) 2.10.1990  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
 (72) YOSHINORI TOYOGUCHI(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To lengthen the span of charging/discharging cycle, and to obtain a nonaqueous electrolytic secondary battery of little self discharge by forming a negative electrode out of lithium or of lithium compound, by defining a nonaqueous electrolyte including lithium salt as electrolyte, and by using a specific positive electrode active material for a positive electrode.

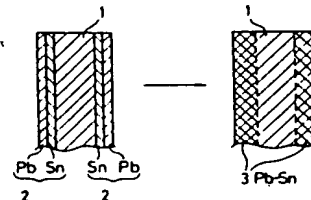
**CONSTITUTION:** A negative electrode is formed out of lithium or lithium compound, while as a positive electrode of nonaqueous electrolytic secondary battery for which nonaqueous electrolyte including lithium salt is used, a positive electrode active material that is defined by an expression  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$  (where M is any species among Co, Cr, Ni, Ta or Zn;  $0.85 \leq X \leq 1.15$ ;  $0.02 \leq Y \leq 0.3$ ) is used. By continuing charging until lithium is extracted from the positive electrode active material, and until the condition  $X \leq 0.7$  is reached, the discharge voltage of the nonaqueous electrolytic secondary battery and the like is increased. High energy density is achieved, while the charging/discharging cycle life characteristic and the self discharge characteristic are improved.

**(54) LEAD STORAGE BATTERY**

- (11) 4-141955 (A) (43) 15.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-261966 (22) 29.9.1990  
 (71) SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD (72) MASAYUKI TERADA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/68

**PURPOSE:** To improve left over-discharged characteristics by laminating Sn and Pb alternately on a surface of a collector body being mainly made of Pb and heat-treating its surface layer and forming the collector.

**CONSTITUTION:** Sn and Pb are alternately laminated on a surface of a collector body 1 of mainly Pb and its surface layer 2 is heat-treated and the collector is formed. That is, after the surface layer 2 is formed by alternate plating of Sn and Pb on the surface of the collector body 1 made of Pb-Ca-Sn alloy, in which Pb is a main component, a plate being made using the collector, on which a Pb-Sn alloy 3 layer is formed by heat treatment, a lead storage battery is assembled and electrolyte being added by  $\text{Mg}^{2+}$  is poured. In this case charging current increases when both laminating plating and  $\text{Mg}^{2+}$  addition are used. Sn and Pb being laminated alternately on the surface of the collector being mainly made of Pb and the surface layer being heat-treated, destruction of the surface layer is prevented, and such collector surface as being uniform in Sn concentration can be obtained by forming the surface into Pb-Sn alloy. Thereby it is possible to obtain a lead storage battery which has improved in reliability of left over-discharged characteristics.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-141955

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>  
H 01 M 4/68

識別記号 庁内整理番号  
A 7803-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)5月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 鉛蓄電池

⑯ 特 願 平2-261966

⑰ 出 願 平2(1990)9月29日

⑱ 発 明 者 寺 田 正 幸 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
⑲ 発 明 者 斉 藤 慎 治 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
⑳ 発 明 者 三 浦 朝 比 古 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
㉑ 出 願 人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

Pbを主体とする集電体本体の表面にSnおよびPbが交互に積層され、該表面層が熱処理された集電体を備えたことを特徴とする鉛電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は過放電放置後の充電性を改善した鉛蓄電池に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に、鉛蓄電池は長期間放置されたり、過放電後放置されると自己放電により充電不可能な状態となる。そこで、従来、この欠点を改善するために、鉛蓄電池の格子合金や格子/活物質界面の処理に工夫がされている。例えば、格子体のSbの含有量を減らしたり、Sbを含まない合金であるPb-Ca系合金を使用して自己放電を減少させている。

また、過放電放置性能を向上させる方策として格子体合金のSn含有量を増加させることや、格子体表面にSn又はPb-Snメッキをすることや、さらに、そのメッキ格子を熱処理することが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、過放電放置性能を向上させるために格子体合金のSn含有量を増加させたり、格子体表面にSn、Pb-Snメッキ又はそれを熱処理することは以下に示す欠点を持つ。すなわち、格子体合金のSn含有量の増加はコストが非常に高くなる。また、メッキ処理においては化成中または充電中にメッキ層が溶出腐蝕して過放電放置性能に対して効果が小さくなったり、溶出したSnが負極板にデンドライト析出して正極板と貫通ショートする。メッキの熱処理は上記の欠点に対して効果があるが、格子体表面の深さ方向のSn濃度は不均一であり、格子体のごく表面層のSn濃度は依然として高い。従って、このごく表面のSnは溶出しやすく、活物質との密着性が悪

くなる。また、Snの溶出を防止するためメッキ層を薄くし、熱処理すると、格子体のごく表面のSn濃度は下がるものの過放電放電性能に対して効果が得られない欠点がある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記の問題点を解決するため、Pbを主体とする集電体本体の表面にSn及びPbが交互に積層され、該表面層が熱処理され集電体を備えたことを特徴とするものである。

#### 〔作用〕

鉛蓄電池は充電せずに長期間放置すると自己放電が大きくなり、また、深い放電後放置されると充電不可能な状態になる。これは格子／活物質界面に非反応性のPbSO<sub>4</sub>皮膜が生成し、電池内部抵抗が高くなるためである。特に、過放電放置の場合正極板のみの内部抵抗の上昇が著しい。これは格子／活物質界面でPb、PbO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による局部電池反応が起こる結果、t-PbO<sub>2</sub>及びPbSO<sub>4</sub>皮膜が界面に形成されるからである。従って、過放電放電性能を向上させるには、

PbSO<sub>4</sub>、t-PbO<sub>2</sub>の生成を抑制するか、生成しても格子／活物質間の導電性を維持させればよい。

Snは過放電放電性能に対して効果があると言われており、その効果について詳細は不明であるが、おそらくSnは酸化してSnO<sub>2</sub>となって界面に存在するために抵抗皮膜が生成してもその中でSnO<sub>2</sub>が導電体となって界面に存在し、その結果、抵抗皮膜によって完全に絶縁されずに充電を可能にするものと考えられる。

そこで、本発明のように、Pbを主体とする集電体の表面にSnとPbが交互に積層され、該表面層が熱処理されたことで表面層の腐蝕を防止すると共に、表面層をPb-Sn合金化して均一なSn濃度の集電体表面を得ることができる。この集電体表面のSn濃度は高くなく、化成又は充電中にSnが溶出することはない。さらに表面層のPb層とSn層の厚さの比を変えることで集電体表面のSn濃度を自由に変えられる長所を持つ。

#### 〔実施例〕

本発明の一実施例を説明する。

第1図に示すように、Pbを主体とするPb-Ca-Sn合金からなる集電体本体1の表面にSnとPbを交互にメッキして表面層2を形成した後、熱処理してPb-Sn合金層3を形成した集電体を用いて極板を作成して鉛蓄電池を組立て、Mg<sup>2+</sup>を添加した電解液を注液した。鉛蓄電池は1.2Ah-2Vのものを使用し、2.67Ω定抵抗放電を24時間行ない、その後、1カ月間放置し、その時の充電性能(2.45V、CV充電、25℃)を測定した。尚、比較のために従来品としてPb-Ca-Sn合金からなる集電体の表面にSnメッキをして熱処理したもの(メッキ品)を作製し、本発明の積層メッキ後熱処理したもの(積層メッキ品)および電解液にMg<sup>2+</sup>を添加したもの(積層メッキ+Mg<sup>2+</sup>の添加品)を作製して試験に供した。

その結果、第2図に示すように本発明の積層メッキ品は従来のメッキ品より充電電流がより流れしており、さらに積層メッキとMg<sup>2+</sup>添加を併用することにより、充電電流はさらに増加した。

また、過放電放電前の10サイクルの充放電を行なったときに、本発明品は劣化がほとんどないにもかかわらず、従来品は劣化していることが解る。

#### 〔発明の効果〕

上述したように、本発明によれば、過放電放電特性の信頼性を改善した鉛蓄電池を供給できる点、その工業的価値は非常に大なるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における集電体を示す部分断面図、第2図は過放電放電後の充電特性を示す比較図である。

1は集電体本体、2は表面層、3はPb-Sn合金層。

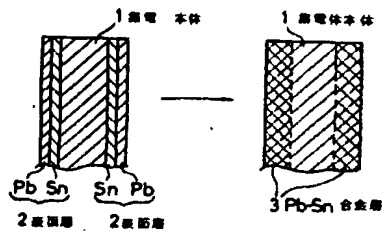
特許出願人

新神戸電機株式会社

代表取締役 齊木



第 1 図



第 2 図

